

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08053789 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 02 . 96**

(51) Int. Cl.

C25D 1/04
H05K 1/09

(21) Application number: **06187019**

(22) Date of filing: **09 . 08 . 94**

(71) Applicant: **FURUKAWA CIRCUIT FOIL KK**

(72) Inventor: **MATSUKI NOBORU**
MATSUMOTO SADA O

(54) **PRODUCTION OF ELELCTROLYTIC COPPER FOIL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a low-profiled electorlytic copper foil high in elongation percentage and tensile strength both at room temp. and a high temp. by using an electrolyte, into which a specific quantity of thiourea, a high molecular polysaccharides and a low molecular glue are added.

CONSTITUTION: As additives, 0.05-2.0wt.ppm thiourea

or the derivative, 0.08-12wt. ppm high molecular polysaccharide such as starch and 0.03-4.0wt.ppm glue having ≤ 1000 molecular weight are added into an aq. solution of a copper sulfate as electrolyte. By using the electrolyte, the obtained copper foil is easily low-profiled and is improved in elongation percentage and tensile strength both at room temp. and the high temp.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-53789

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 2 月 27 日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 1/04	3 1 1			
H 0 5 K 1/09		D 7726-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-187019

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 8 月 9 日

(71) 出願人 591056710

古河サーキットフォイル株式会社
東京都千代田区神田錦町 1 丁目 8 番地 9

(72) 発明者 松木 昇

栃木県今市市蒔沢601番地の 2 古河サー
キットフォイル株式会社今市事業所内

(72) 発明者 松本 貞雄

栃木県今市市蒔沢601番地の 2 古河サー
キットフォイル株式会社今市事業所内

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 電解銅箔の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 添加剤として、0.05～2.0重量ppm のチオ尿素もしくはその誘導体；0.08～12重量ppm の高分子多糖類；及び分子量10,000以下であって0.03～4.0重量ppm の膠を含有する電解液を用いることを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【効果】 銅箔粗面がロープロファイル化され、常温及び高温における伸び率が高く、かつ抗張力が高い。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 添加剤として、0.05～2.0 重量ppm のチオ尿素もしくはその誘導体；0.08～1.2 重量ppm の高分子多糖類；及び分子量 10,000 以下であって 0.03～4.0 重量ppm の膠を含有する電解液を用いることを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プリント回路用電解銅箔の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント回路用電解銅箔は、工業的には次のようにして製造される。鉛や白金族を被覆したチタン電極などの不溶性電極を陽極とし、これに対向して設けられるステンレスやチタン製の回転ドラムを陰極として、両極の隙間に硫酸銅水溶液の電解液を満たして通電し、陰極ドラム上に銅を析出させ、これを連続的に巻取ることによって原箔を得るものである。

【0003】 一般に銅イオンと硫酸イオンだけを含む水溶液を電解液として用いると、設備上混入の避けられないゴミや油類によって銅箔にピンホールやマイクロボロシティーが発生して実用上重大な欠陥となったり、電解液と接する側の粗面が持つ山谷の形状が崩れてしまい、後にこの銅箔を絶縁基板材料と接合する際に十分な強度が得られなかったりする。また、粗面の粗さが大きい場合は、多層プリント配線板の層間絶縁抵抗や回路導電率が低下したり、基板材料に接合後のパターンエッチング時に基板への残銅現象或は回路部のアンダーカット現象を引き起こし、回路基板としての種々の性能を劣化させてしまうという問題を生じる。

【0004】 このようなピンホール等の発生を防止するために、電解液に塩素イオンを添加したり、電解液を活性炭等を含むフィルターに通してゴミや油類を除去する対策がとられている。また、マイクロボロシティーの発生を防止したり、粗面の山谷形状を整えるための対策としては、古くから膠を電解液に添加する方法が採用されており、膠以外にも種々の有機物や無機物を添加剤として用いることが提案されてきた。

【0005】 プリント配線板用電解銅箔は、銅を含む塩の溶液に電極を設け、これに通電して、カソードに銅を析出して得られることから理解できるようにメッキ技術を基礎としており、銅メッキに用いられる添加剤をプリント配線板用電解銅箔の製造にも転用できる場合が多い。例えば、膠、チオ尿素、糖密などは銅メッキ用光沢剤として従来から知られており、これらを電解銅箔製造用の電解液に添加する場合には、光沢効果や粗面の粗さを低減する効果が期待される。米国特許第 5,171,417 号明細書には、チオ尿素などの活性イオンを添加剤として用いた電解銅箔の製造方法が開示されている。

【0006】 しかしながら、プリント配線板用電解銅箔

2

は、生産性の向上などを目的として高電流密度で製造されていること、近年プリント配線板用電解銅箔に要求される性能が著しく高度になったこと、特に伸びなどの機械的性能を損なうことなく、粗面の粗さを低く抑えた銅箔に対する要求が強くなったことなどから、これらメッキ用の添加剤をそのままプリント配線板用電解銅箔の添加剤として使用しても満足できる特性が得られないのが現状である。

【0007】 一方、近年、半導体、集積回路をはじめとする電子回路技術の発達はめざましく、電解銅箔が用いられるプリント配線板においても、軽薄短小の要請から配線板の多層化、配線のファインパターン化の傾向が強まっている。

【0008】 このようなプリント配線板に対する要請に伴って、電解銅箔に対しても、層間及びパターン間の絶縁性、エッチング時のアンダーカット防止のための粗面のロープロファイル化（粗さの低下）及び熱応力によるクラック防止のための高温伸び特性の向上、さらにはプリント配線板の寸法安定性のための高い抗張力が求められている。特に、ファインパターン化のためのさらなるロープロファイル化の要求が強い。

【0009】 粗面のロープロファイル化は、例えば前述の様に膠やチオ尿素を多量に電解液に添加すれば達成されるが、反面、その添加量の増加に伴って常温及び高温における伸び率が急激に低下してしまう。一方、添加剤を添加しない電解液から得られる銅箔は、常温及び高温における伸び率が共に非常に高くなるが、粗面の形状が乱れ、粗さが大きくなったり、高い抗張力を維持できなくなり、さらには一定の性能を有する銅箔を安定して製造できない。電解電流密度を低く抑えた場合には、高電流密度で製造した電解銅箔に比べ、粗面の粗さは低くなり、伸び率や抗張力も向上するが、生産性の低下が著しいために経済上好ましくない。このように、近年のプリント配線板用電解銅箔に要求される、さらなるロープロファイル化、常温及び高温における伸び率の向上、ならびに高い抗張力を実現することは容易ではない。

【0010】 これらプリント配線板用電解銅箔に求められる諸特性をバランス良く実現させるためには、複数の添加剤を単独で使用するのではなく、組み合わせて使用することも試みられている。前述の米国特許第 5,171,417 号明細書には、各添加剤の効果を補完すべく複数の添加剤、例えばチオ尿素と膠の組合せなどが開示されているが、十分な効果が得られていない。

【0011】 粗面のロープロファイル化のための添加剤としては、通常、チオ尿素が用いられる場合が多い。チオ尿素は銅電析時の結晶微細化作用が優れ、電解液に対する添加量が低濃度であっても十分にその効果を発揮するためである。しかしながら、粗面の粗さ低下や抗張力を向上させる量のチオ尿素の添加を行うことは、一方で伸び特性を大きく低下させ、結晶の微細化に伴う内部応

50

力の蓄積により析出した銅箔が脆いため、得られる銅箔が粗面を内側に丸まったり、極端な場合には銅箔を陰極ドラムから巻取際に箔が破れてしまうという難点がある。また、チオ尿素の結晶微細化作用を膠に肩代わりさせ、前記問題点のない濃度にまでチオ尿素の添加量を低下させる方法も考えられるが、膠自体も銅箔の伸びを低下させるという性質を有すること、さらには膠はチオ尿素がもつ結晶微細化作用ほどにはその作用が強くないため、この方法は得策ではない。

【0012】ところで、プリント配線板用電解銅箔は基材との接合力を高めるために陰極ドラムから巻取った後に、その粗面に「焼けメッキ」処理を施しているが、この処理を十分に行うためには、その足がかりとして粗面表面のミクロ組織にある程度の凹凸が均一に分布しているのが好ましい。この凹凸の形状が崩れていたり鏡面状であると、焼けメッキが銅箔の厚み方向へ成長し、焼けメッキ後の銅箔の最終的な粗さはかえって大きくなり、それが著しい場合には焼けメッキ粒子が脱落したり、プリント基板の絶縁性を低下させ、基材との接合力さえも低下することがある。したがって、上記ロープロファイル化の要請に応えるとともに、焼けメッキ処理のための粗面を形成させる必要もある。

【0013】このように、銅箔に要求される諸特性を満足させるためには、チオ尿素の優れた結晶微細化作用を損なうことなく、伸び率などの重要な特性を犠牲にしない最適な添加剤の組み合わせが必要になる。本発明者らは、チオ尿素を基本添加剤として、デキストリンや糖密などの高分子多糖類や膠などの種々の組み合わせを鋭意検討した結果、チオ尿素に特定量の高分子多糖類と膠を加えた三元系添加剤の組み合わせが、前述のプリント配線板用電解銅箔製造に格別の効果を奏することを見出し本発明を完成するに至ったものである。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ロープロファイル化された、常温及び高温における伸び率が高い、そして抗張力が高い電解銅箔の製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、添加剤として、0.05～2.0重量ppmのチオ尿素もしくはその誘導体；0.08～12重量ppmの高分子多糖類；及び分子量10,000以下であって0.03～4.0重量ppmの膠を含有する電解液を用いることを特徴とする電解銅箔の製造方法に関する。

【0016】本発明に用いる組み合わせにかかる添加剤のひとつは、チオ尿素もしくはその誘導体である。チオ尿素は $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$ で示される含イオウ化合物であり、そのイオウ原子が硫酸銅電解液中の銅イオンと反応して硫化銅が形成されることにより、あるいはメッキ界面に作用して過電圧を上昇させることによって、銅の結

晶を微細化し、凹凸のないメッキ面を可能ならしめるものである。チオ尿素誘導体としては、例えばアセチルチオ尿素のように、チオ尿素のアミノ基をアセチル基 COCH_3 で置換した化合物が挙げられ、チオ尿素と同様の働きをする。しかし、析出銅の結晶を微細化する効果はチオ尿素が最も大きく、かつ安価であって大量に入手可能な点を考えれば、チオ尿素が最も好適に用いられる。

【0017】電解液中におけるチオ尿素の濃度は、電解液の液温、電流密度などによって異なる。液温が高いほど、また電流密度が大きいほど、所望の粗さの銅箔を得るには多量のチオ尿素を添加しなくてはならない。通常、銅箔製造条件下では0.05～2.0重量ppmの範囲が好ましく、0.05～0.5重量ppmの範囲が特に好ましい。

【0018】組合わせ添加剤の二つ目は、高分子多糖類である。高分子多糖類とは、デンプン、セルロース、植物ゴムなどの炭水化物であり、一般には、水中においてコロイド状態で存在する。デンプンとしては、食用デンプン、工業用デンプン、デキストリンなどを用いることができ、セルロースとしては、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースエーテルなどの水溶性セルロースエーテルを用いることができる。植物ゴムとしては、アラビアゴムやトラカンドゴムを用いることができる。

【0019】これら高分子多糖類を組合わせ添加剤のひとつとしたのは、これらの高分子多糖類が銅箔に蓄積される内部応力を緩和するため、チオ尿素の結晶微細化を妨げることなく、製造された銅箔の脆化を防止するはたらきを有することを見出したためである。したがって、高分子多糖類は、陰極ドラムから巻取られる際の破れや銅箔が丸まってしまう現象を防止するばかりでなく、伸びなどの機械的特性の劣化防止に有用である。

【0020】電解液中における高分子多糖類の濃度は、0.08～12重量ppmの範囲であり、特に0.08～3.0重量ppmの範囲が好ましい。0.08重量ppm未満では機械的特性の劣化防止などの効果が発揮されず、12重量ppmを越えると脆性緩和によると思われる伸びの向上を多少は望めるものの、老廃物としての電解液中への蓄積量が増加したり、経済上好ましくないからである。

【0021】本願発明に用いる組合わせにかかるもうひとつの添加剤は、低分子量膠である。低分子量膠とは一般に製造されている膠、ゼラチンを酵素又は酸もしくはアルカリによって分解することによって得られる低分子量化した膠をいう。例えば、ニッピゼラチン社製の商品名PBFやPeter Cooper社製の商品名PCRAなどが市販されている。

【0022】これら低分子量膠の分子量は1万以下で、低分子量のためゼリー強度が著しく低いのが特徴であ

5

る。膠の作用には、マイクロポロシティーの発生を防止し、粗面粗さを抑制し、そして粗面形状を整えるという効果がある反面、伸び特性を低下させるという弊害もある。この弊害はチオ尿素と同じもので好ましくない。一方、マイクロポロシティーの発生を防止したり、焼けメッキのための細かな均一な凹凸を得るためには、膠の効果を期待せざるを得ない。種々の膠を試した結果、通常の膠やゼラチンとして市販されているものよりも分子量の小さい膠を使用すれば、伸び特性などを大きく犠牲にせず、かつマイクロポロシティーの発生を防止し、粗面を整える効果があることを見出したものである。

【0023】電解液中における低分子量膠の濃度は、0.03～4.0重量ppmの範囲であり、特に0.03～1.5重量ppmの範囲が好ましい。0.03重量ppm未満では十分な粗面効果が得られず、また4.0重量ppmを越えると伸び特性の低下が著しくともに好ましくない。

【0024】尚、高分子多糖類や、低分子量膠はチオ尿素が主添加剤であるのに対し、補助添加剤として用いるものである。チオ尿素はその効果及び弊害が大きいため、精密に添加量を制御する必要があるが、これら補助添加剤の添加量の管理は緩やかでよい。また、高分子多糖類と低分子膠の混合水溶液を添加しても差支えない。

【0025】電解液中に前記添加剤を加えると、先ずチオ尿素のメッキ被膜平滑化作用により、粗面の粗さが抑制される。さらに、電析する銅の結晶が微細化されるため、抗張力の改善につながる。チオ尿素の作用については一般に硫酸銅水溶液中の銅イオンと化合してCuSとなり、これが核となって結晶を微細化させるとか、カソードを分極させ、そのために凸部の電流集中を防いでその部分の成長が抑制されるなどの説が知られている。また、結晶が微細になることは、結晶粒界が増加することでもあり、これを足掛かりとしてエッチング速度も改善され、したがってエッチングファクターの向上も期待される。これに高分子多糖類を添加すると、その作用機構は不明であるが結果として内部応力の蓄積が起きにくいためと考えられるが、得られた銅箔は脆くならずすみ、常温・高温伸び率が改善される。低分子量膠は伸びなどの機械的特性を大きく犠牲にせず、膠本来の効果である抗張力を向上させ、粗面を整え、微細な凹凸を形成

6

する効果を有する。これは分子量が小さいことによるコロイドとしての正の荷電状態が弱いためか、あるいはカソード放電面での共析が少ないためと考えられるが、詳細な機構は不明である。

【0026】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】実施例1～3

(1) 製箔

表1に示す組成の電解液(添加剤は含有していない硫酸銅-硫酸溶液)を、活性炭フィルターに通して清浄処理した。ついで、この電解液にチオ尿素、高分子多糖類としてアラビアゴムならびに膠(分子量3,000)を、各実施例において表1に示す濃度となるように、それぞれ添加して製箔用電解液を調製した。このようにして調製した電解液を用い、アノードにはDSA、陰極にはチタン製回転ドラムを用いて表1に示す電解条件の下に、35μm厚みの銅箔を電解製箔によって製造した。

【0028】(2) 粗面粗さ及び機械的特性の評価

(1)で得られた各実施例の銅箔の粗面粗さR_zを表面粗さ計(小坂研究所製SE-3C型)を用いて、そして幅方向の常温での、及び180℃の温度における5分間保持後での伸び率、ならびに各々の温度での抗張力を引張強度試験機(インストロン社製1122型)を用いて、それぞれ測定した。さらに、銅箔に(1)で用いた電解液を浸透させ、マイクロポロシティーの有無を目視によって検査し、また箔粗面のザラツキを目視によって観察した。以上の結果を、表2に示す。

【0029】比較例1

表1に示す組成の電解液及び電解条件の下に電解した以外、実施例と同様に製箔し得られた銅箔の粗面粗さ及び機械的特性を評価した。結果を表2に示す。

【0030】比較例2

表1に示す組成の電解液及び電解条件の下に電解した以外、実施例と同様に製箔し得られた銅箔の粗面粗さ及び機械的特性を評価した。結果を表2に示す。

【0031】

【表1】

表 1 電解液組成と電解条件

実施例 又は 比較例	電 解 液					電 解 条 件	
	硫酸銅 - 硫酸溶液		添 加 剤				
	銅 (g/l)	硫 酸 (g/l)	チオ尿素 (ppm)	アラビア ゴム (ppm)	膠 (ppm)	電解密度 (A/dm ²)	液 温 (℃)
実施例 1	70	100	0.15	0.8	0.4 *1)	50	55
実施例 2	70	100	0.3	0.8	0.4 *1)	50	55
実施例 3	90	110	0.15	0.3	0.15 *1)	70	58
比較例 1	70	100	0.3	-	2 *2)	50	55
比較例 2	90	110	0.15	-	-	70	58

注) * 1 : 低分子量膠

* 2 : 通常の低分子量化していない膠

【0032】

【表 2】

表 2 粗面粗さ及び機械的特性

実施例 又は 比較例	常温				180℃で5分間		
	粗面粗さ	抗 張 力	伸 び	抗 張 力	伸 び	マイクロボ ロシティの 有無	箔粗面 のザラ ツキ
	Rz(μm)	(Kg/mm ²)	(%)	(Kg/mm ²)	(%)		
実施例 1	3.2	38.8	16.8	18.7	12.6	無	良 好
実施例 2	2.4	50.4	10.7	20.7	9.5	無	良 好
実施例 3	3.2	35.5	16.1	19.6	6.1	無	良 好
比較例 1	5.0	36.1	16.2	19.5	2.8	無	良 好
比較例 2	7.5	26.2	20.7	12.3	5.6	有	不 良

【0033】実施例 1 では粗面粗さは十分に低く、かつ高温伸び特性が大きく改善されている。実施例 2 ではチオ尿素添加量を増やしたためにさらに粗面の粗さが細かくなっている。抗張力の値も高い。通常、このような箔は伸び率、特に高温の伸び特性が著しく悪い点が問題となるが、本発明の電解銅箔は十分に高い値を示している。実施例 3 では、70 A/dm² という高い電流密度でも粗面の粗さは小さく、十分な常温及び高温の伸び率を有する。抗張力は実施例 1、2 には劣るものの比較例 1 と比べて見劣りしない。これらの実施例に対して、比較例 1 のチオ尿素、膠添加のものは、粗面粗さは大きく、特に高温伸び率が小さい。粗面形状も崩れており、高いピールは期待できない。また、比較例 2 は、チオ尿素のみ添加したものである。実施例 1～3 に比較して、粗面粗さが十分ロープファイル化されておらず、抗張力も低

い。

【0034】

【発明の効果】以上に述べた通り、本発明によれば、電解銅箔のロープファイル化を容易に実現でき、しかも常温及び高温における伸び率ともに IPC クラス 4 の電解銅箔を凌ぎ、かつ高い抗張力を有する電解銅箔を得ることができる。このようにして得られる電解銅箔は、高密度プリント配線板用の内外層銅箔に、さらに耐折性の向上からフレキシブル基板用電解銅箔にも適用することができるものである。また、本発明の方法は、従来から用いられている電解液に特定濃度の三種類の添加剤を添加するだけであるから、操作が容易でしかも既存設備をそのまま利用することができ、工業的、経済的效果も顕著なものである。